

XP-002271960

AN - 2001-605837 [69]

AP - JP20000035413 20000214

CPY - TOYM

DC - A23 A92

FS - CPI

IC - B29C47/00 ; B29K7/00 ; B29K67/00 ; C08G63/189 ; C08G63/83 ; C08G63/84 ;
C08G63/85 ; C08G63/86 ; C08G63/88

MC - A02-A06 A05-E01D3 A11-B10 A12-P01B A12-P06A A12-S06 A12-S07

PA - (TOYM) TOYOBO KK

PN - JP2001226474 A 20010821 DW200169 C08G63/86 010pp

PR - JP20000035413 20000214

XA - C2001-180075

XIC - B29C-047/00 ; B29K-007/00 ; B29K-067/00 ; C08G-063/189 ; C08G-063/83 ;
C08G-063/84 ; C08G-063/85 ; C08G-063/86 ; C08G-063/88

AB - JP2001226474 NOVELTY - A polyester is manufactured using germanium compound as catalyst. 0.001-0.5 mol% of compound containing element chosen from aluminum, silicon, iron, strontium, zirconium, tungsten, tin and lead, is added to the acid component of the polyester. The amount of increase of cyclic trimer, during melting the polyester, at 290 deg. C for 60 minutes, is 0.3 weight% or less.

- DETAILED DESCRIPTION - INDEPENDENT CLAIMS are also included for the following: (i) Hollow molding which is formed using the polyester; (ii) Sheet material which is formed by extruding the polyester; and (iii) Drawn film which is formed by drawing the sheet material in at least one direction.

- USE - For hollow molding, sheet material and drawn film (claimed), blow molding containers such as bottle for beverages.

- ADVANTAGE - The hollow molding produced using the polyester has excellent transparency, heat resistance and dimensional stability. The stain of the mold is not generated, since the increase in cyclic trimer during melting of injection molding, is controlled.

- (Dwg.0/1)

IW - POLYESTER BLOW CONTAINER BEVERAGE CONTAIN ACID COMPONENT PRESET AMOUNT
COMPOUND CONTAIN SPECIFIC ELEMENT ADD AMOUNT INCREASE CYCLIC TRIMER
REDUCE MELT

IKW - POLYESTER BLOW CONTAINER BEVERAGE CONTAIN ACID COMPONENT PRESET AMOUNT
COMPOUND CONTAIN SPECIFIC ELEMENT ADD AMOUNT INCREASE CYCLIC TRIMER
REDUCE MELT

NC - 001

OPD - 2000-02-14

ORD - 2001-08-21

PAW - (TOYM) TOYOBO KK

TI - Polyester for blow molding container for beverages, contains acid component to which preset amount of compound containing specific element is added, and amount of increase of cyclic trimer is reduced during melting

A01 - [001] 018 ; R00930 G1025 G0997 D01 D11 D10 D50 D84 F28 F26 F34 ;
G1343-R G1310 G4024 D01 D60 F37 F35 E00 1A-R 2A-R Al 3A Si 4A Sr 2A Fe
8B Tr Zr 4B Sn W- 6B Pb G1365 G1343 D61-R F35-R ; R00702 G1343 G1310
G4024 D01 D19 D18 D31 D50 D60 D76 D88 F37 F35 E00 E21 ; R01489 G1343
G1310 G4024 D01 D20 D18 D32 D50 D60 D78 D92 F37 F35 E00 E22 ; P0839-R

F41 D01 D63 ; S9999 S1285-R ; S9999 S1581 ; L9999 L2506-R ; L9999
L2186-R ; S9999 S1434 ; H0011-R
- [002] 018 ; ND01 ; ND04 ; N9999 N6451 N6440 ; Q9999 Q8399-R Q8366 ;
Q9999 Q8435 Q8399 Q8366 ; N9999 N5970-R ; B9999 B5152-R B4740 ;
B9999 B5163 B5152 B4740 ; B9999 B5174 B5152 B4740 ; N9999 N5914-R ;
N9999 N5925 N5914 ; N9999 N5936 N5914 ; B9999 B5005 B4977 B4740
- [003] 018 ; Ge 4A ; C999 C000-R ; C999 C306

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-226474

(P2001-226474A)

(43) 公開日 平成13年8月21日(2001.8.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード*(参考)
C 0 8 G 63/86		C 0 8 G 63/86	4 F 2 0 7
B 2 9 C 47/00		B 2 9 C 47/00	4 J 0 2 9
C 0 8 G 63/189		C 0 8 G 63/189	
63/83		63/83	
63/84		63/84	

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-35413(P2000-35413)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成12年2月14日(2000.2.14)	(72) 発明者	原 厚 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	形舞 祥一 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	中嶋 孝宏 山口県岩国市灘町1番1号 東洋紡績株式会社岩国工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル、それからなる中空成形体、シート状物及び延伸フィルム

(57) 【要約】

【課題】 透明性および耐熱寸法安定性の優れた中空成形体、特に小型中空成形体、シート状物や延伸フィルムおよびこれからの容器や包装材料を与えるポリエステルおよびそれからなる成形体を提供すること。

【解決手段】 ゲルマニウム化合物を触媒として製造されるポリエステルであって、Al、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物を、該ポリエステルの酸成分に対して元素として0.001~0.5モル%含有し、290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0.30重量%以下であることを特徴とするポリエステル。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゲルマニウム化合物を触媒として製造されるポリエステルであって、Al、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物を、該ポリエステルの酸成分に対して元素として0.001~0.5モル%含有し、290℃の温度で60分間溶解した時の環状3量体の増加量が0.30重量%以下であることを特徴とするポリエステル。

【請求項2】 アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を、該ポリエステルの酸成分に対して元素として0.001~1モル%含有することを特徴とする請求項1記載のポリエステル。

【請求項3】 共重合されたジエチレングリコール含有量が、該ポリエステルの構成するグリコール成分の1.5~5.0モル%であることを特徴とする請求項1、または2記載のポリエステル。

【請求項4】 アセトアルデヒド含有量が、10ppm以下であることを特徴とする請求項1~3に記載のポリエステル。

【請求項5】 ポリエステルが、該ポリエステルのチップ及びこれと同一組成のポリエステルのファイン0.1~300ppmとの混合物であることを特徴とする請求項1~4に記載のポリエステル。

【請求項6】 ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレンテレフタレートを含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1~5に記載のポリエステル。

【請求項7】 ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレン-2,6-ナフタレートを含む線状ポリエステルであることを特徴とする請求項1~5に記載のポリエステル。

【請求項8】 ポリエステルが、重縮合後チップ状に形成したものを、処理槽中において下記(a)および(b)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1~7に記載のポリエステル。

(a) 温度40~120℃

(b) 処理槽からの排水を含む処理水

【請求項9】 ポリエステルが、重縮合後チップ状に形成したものを、処理槽中において下記(c)の条件を満たす処理水で処理されたものであることを特徴とする請求項1~8に記載のポリエステル。

(c) ポリエステルの微粉の含有量が1000ppm以下の処理水

【請求項10】 請求項1~9に記載のポリエステルからなることを特徴とする中空成形体。

【請求項11】 請求項1~9に記載のポリエステルの押出成形してなることを特徴とするシート状物。

【請求項12】 請求項11記載のシート状物を少なくとも1方向に延伸してなることを特徴とする延伸フィル

ム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、飲料用ボトルをはじめとする中空成形容器、フィルム、シートなどの成形体の素材として好適に用いられるポリエステルおよびそれらからなる成形体に関するものである。本発明は、小型中空成形体を成形する際に熱処理金型からの離型性が良好で、長時間連続成形性に優れたポリエステルに関するものである。特に本発明のポリエステルから得られた成形品は結晶化コントロール性に優れており、また得られた成形品に残留異味、異臭が発生しにくく、透明性及び耐熱寸法安定性に優れた小型中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物および延伸フィルムを与える。

【0002】

【従来の技術】ポリエチレンテレフタレートなどのポリエステルは、機械的性質及び化学的性質が共に優れているため、工業的価値が高く、繊維、フィルム、シート、ボトルなどとして広く使用されている。

【0003】調味料、油、飲料、化粧品、洗剤などの容器の素材としては、充填内容物の種類およびその使用目的に応じて種々の樹脂が採用されている。

【0004】これらのうちでポリエステルは機械的強度、耐熱性、透明性及びガスバリアー性に優れているので、特にジュース、清涼飲料、炭酸飲料などの飲料充填用容器の素材として最適である。

【0005】このようなポリエステルは射出成形機械などの成形機に供給して中空成形体用プリフォームを成形し、このプリフォームを所定形状の金型に挿入し延伸ブロー成形した後ボトルの胴部を熱処理(ヒートセット)して中空成形容器に成形され、さらには必要に応じてボトルの口栓部を熱処理(口栓部結晶化)させるのが一般的である。

【0006】ところが、従来のポリエステルには、環状三量体などのオリゴマー類が含まれており、このオリゴマー類が金型内面や金型のガスの排気口、排気管に付着することによる金型汚れが発生しやすかった。

【0007】また、ポリエステルは、副生物であるアセトアルデヒドを含有する。ポリエステル中のアセトアルデヒド含量が多い場合には、これから成形された容器やその他包装等の材質中のアセトアルデヒド含量も多くなり、該容器等に充填された飲料等の風味や臭いに影響を及ぼす。したがって、従来よりポリエステル中のアセトアルデヒド含量を低減させるために種々の方策が採られてきた。

【0008】近年、ポリエチレンテレフタレートを中心とするポリエステル製容器は、ミネラルウォーターやウーロン茶等の低フレーバー飲料用の容器として使用されるようになってきた。このような飲料の場合は、一般にこ

これらの飲料を熱充填したりまたは充填後加熱して殺菌されるが、飲料容器のアセトアルデヒド含量の低減だけではこれらの内容物の風味や臭いが改善されないことがわかってきた。

【0009】また、飲料用金属缶については、工程簡略化、衛生性、公害防止等の目的から、その内面にエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とするポリエステルフィルムを被覆した金属板を利用して製缶する方法が採られるようになってきた。この場合にも、内容物を充填後高温で加熱殺菌されるが、この際アセトアルデヒド含量の低いフィルムを使用しても内容物の風味や臭いが改善されないことが分かってきた。

【0010】このような問題点を解決する方法として、特開平3-47830号にはポリエチレンテレフタレートを水処理する方法が提案されているが、水処理効果を十分に発揮させるためには長時間の水処理を行うことが必要である。また、水処理を行ったポリエチレンテレフタレートを前記のように成形する際、成形条件によっては熔融時の環状3量体などのオリゴマー類の増加が無視出来ず、金型汚れの問題が解決できない場合が起こる。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来技術の問題点を解決することにより、射出成形の熔融時における環状3量体の増加をさらに抑えることによって成形金型の汚れを発生させにくく、またボトルの透明性や口栓部結晶化が良好となるポリエステルを提供することを目的としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明のポリエステルは、ゲルマニウム化合物を触媒として製造されるポリエステルであって、Al、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物を、該ポリエステルの酸成分に対して元素として0.001~0.5モル%含有し、290℃の温度で60分間熔融した時の環状3量体の増加量が0.30重量%以下であることを特徴とするポリエステルである。

【0013】上記の特性を持つポリエステルは、射出成形の熔融時における環状3量体の増加をさらに抑えることによって成形金型の汚れを発生しにくく、口栓部の結晶化コントロール性に優れ、かつ優れた透明性、耐熱性、機械的特性、残留異味、異臭が少なく保香性の優れた中空成形体、シート状物や延伸フィルムおよび包装材料を与える。この場合において、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を、該ポリエステルの酸成分に対して元素として0.001~1モル%含有することができる。

【0014】この場合において、共重合されたジエチレングリコール含有量が、該ポリエステルのグリコール成分の1.5~5.0モル%であることができ

る。

【0015】この場合において、アセトアルデヒド含有量が、10ppm以下であることができる。この場合において、ポリエステルが、該ポリエステルのチップ及びこれと同一組成のポリエステルのファイン0.1~300ppmとの混合物であることができる。

【0016】この場合において、ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレンテレフタレートを95モル%以上含む線状ポリエステルであることができる。この場合において、ポリエステルが、その主たる繰返し単位であるエチレン-2,6-ナフタレートを90モル%以上含む線状ポリエステルであることができる。

【0017】この場合において、ポリエステルが、重縮合後チップ状に形成したものを、処理槽中において下記(a)および(b)の条件を満たす処理水で処理されたものであることができる。

(a) 温度40~120℃

(b) 処理槽からの排水を含む処理水

【0018】この場合において、ポリエステルが、重縮合後チップ状に形成したものを、処理槽中において下記(c)の条件を満たす処理水で処理されたものであることができる。

(c)ポリエステルの微粉の含有量が1000ppm以下の処理水

【0019】上記の水処理によって得られたポリエステルは、成形時に金型汚れが発生しにくく、口栓部の結晶化コントロール性に優れ、かつ優れた透明性、耐熱性、機械的特性、残留異味、異臭が少なく保香性の優れた中空成形体や透明性、滑り性および成形後の寸法安定性に優れたシート状物を与える。この場合において、前記ポリエステルからなる中空成形体、シート状物および少なくとも1方向に延伸された延伸フィルムであることができる。

【0020】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリエステルの実施の形態を具体的に説明する。本発明のポリエステルは、主として芳香族ジカルボン酸成分とグリコール成分とから得られる結晶性ポリエステルであり、好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の85モル%以上含むポリエステルであり、さらに好ましくは芳香族ジカルボン酸単位が酸成分の90モル%以上含むポリエステルである。

【0021】本発明のポリエステルの構成する芳香族ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、ジフェニール-4,4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びその機能的誘導体等が挙げられる。

【0022】また本発明のポリエステルの構成するグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレ

10

20

30

40

50

ングリコール、テトラメチレングリコール等の脂肪族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール等が挙げられる。

【0023】前記ポリエステル中に共重合して使用される酸成分としては、テレフタル酸、2、6-ナフタレンジカルボン酸、イソフタル酸、ジフェニール-4，4'-ジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、p-オキシ安息香酸、オキシカブロン酸等のオキシ酸及びその機能的誘導体、アジピン酸、セバシン酸、コハク酸、グルタル酸、ダイマー酸等の脂肪族ジカルボン酸及びその機能的誘導体、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、シクロヘキサジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸及びその機能的誘導体などが挙げられる。

【0024】前記ポリエステル中に共重合して使用されるグリコール成分としては、エチレングリコール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール等の脂肪族グリコール、ビスフェノールA、ビスフェノールAのアルキレンオキシド付加物等の芳香族グリコール、シクロヘキサジメタノール等の脂環族グリコール、ポリエチレングリコール、ポリブチレングリコール等のポリアルキレングリコールなどが挙げられる。

【0025】さらにポリエステルが実質的に線状である範囲内で多官能化合物、例えばトリメリット酸、トリメシン酸、ピロメリット酸、トリカルバリル酸、グリセリン、ペンタエリスリトール、トリメチロールプロパン等を共重合してもよく、また単官能化合物、例えば安息香酸、ナフトエ酸等を共重合させてもよい。

【0026】本発明のポリエステルの好ましい一例は、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレンテレフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましくはエチレンテレフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンテレフタレート（以下、PETと略称）である。

【0027】また本発明のポリエステルの好ましい他の一例は、主たる繰返し単位がエチレン-2，6-ナフタレートから構成されるポリエステルであり、さらに好ましくはエチレン-2，6-ナフタレート単位を85モル%以上含む線状ポリエステルであり、特に好ましいのは、エチレン-2，6-ナフタレート単位を90モル%以上含む線状ポリエステル、即ち、ポリエチレンナフタレートホモポリマーまたはエチレンテレフタレート単位を含むポリエチレンナフタレートコポリマー（以下、PENと略称）である。

【0028】本発明のポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.50～1.30

デシリットル/グラム、より好ましくは0.55～1.20デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.60～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.50デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また1.30デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0029】また本発明のポリエステル、特に、主たる繰返し単位がエチレン-2，6-ナフタレートから構成されるポリエステルの極限粘度は、好ましくは0.40～1.00デシリットル/グラム、より好ましくは0.42～0.95デシリットル/グラム、さらに好ましくは0.45～0.90デシリットル/グラムの範囲である。極限粘度が0.40デシリットル/グラム未満では、得られた成形体等の機械的特性が悪い。また1.00デシリットル/グラムを越える場合は、成型機等による溶融時に樹脂温度が高くなって熱分解が激しくなり、保香性に影響を及ぼす遊離の低分子量化合物が増加したり、成形体が黄色に着色する等の問題が起こる。

【0030】本発明のポリエステルは、ゲルマニウム化合物を触媒として製造されるポリエステルであって、Al、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物を、元素として該ポリエステルの酸成分に対して0.001～0.5モル%、好ましくは0.003～0.3モル%、さらに好ましくは0.005～0.1モル%含有し、290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量が0.30重量%以下、好ましくは0.2重量%以下、さらに好ましくは0.1重量%以下である。

【0031】また、さらに本発明のポリエステルは、アルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を、元素として該ポリエステルの酸成分に対して0.001～1モル%、好ましくは0.003～0.5モル%、さらに好ましくは0.005～0.3モル%含有していてもよい。

【0032】なお、本発明においては、290℃の温度で60分間溶融した時の環状3量体の増加量は次のようにして確認する。すなわち、ポリエステルチップを乾燥し、290℃で60分間、窒素雰囲気下で加熱溶融し、次式により求める。

溶融時の環状3量体増加量（重量%）＝溶融後の環状3量体含有量（重量%）－溶融前の環状3量体含有量（重量%）

【0033】前記の増加量が0.30重量%以下であれば、成形時の金型汚れが解消されると同時に、成形品の異味、異臭の改善も顕著となる。

【0034】また本発明のポリエステル中に共重合されたジエチレングリコール量は該ポリエステルの構成する

グリコール成分の好ましくは1.5～5.0モル%、より好ましくは1.8～4.5モル%、さらに好ましくは2.0～4.0モル%である。ジエチレングリコール量が5.0モル%を超える場合は、熱安定性が悪くなり、成型時に分子量低下が大きくなったり、またアセトアルデヒド含有量やホルムアルデヒド含有量の増加量が大きくなり好ましくない。またジエチレングリコール含有量が1.5モル%未満の場合は、得られた成形体の透明性が悪くなる。

【0035】また、本発明のポリエステル組成物のアセトアルデヒド含有量は、好ましくは10ppm以下、より好ましくは8ppm以下、さらに好ましくは6ppm以下、特に好ましくは4ppm以下、ホルムアルデヒド含有量は好ましくは6ppm以下、より好ましくは5ppm以下、さらに好ましくは4ppm以下である。アセトアルデヒド含有量が8ppm以上、およびホルムアルデヒド含有量が6ppm以上の場合、このポリエステル組成物から成形された容器等の内容物の風味や臭い等が悪くなる。

【0036】また本発明のポリエステルの環状3量体の含有量は、好ましくは0.50重量%以下、より好ましくは0.45重量%以下、さらに好ましくは0.40重量%以下である。本発明のポリエステル組成物から耐熱性の中空成形体等を成形する場合は加熱金型内で熱処理を行うが、環状3量体の含有量が0.50重量%以上含有する場合には、加熱金型表面へのオリゴマー付着が急激に増加し、得られた中空成形体等の透明性が非常に悪化する。

【0037】前記の本発明のポリエステルは、例えば下記のような工程により製造することができるが、本発明はこれらの製造方法に限定されるものではない。すなわち、本発明のポリエステルは、テレフタル酸とエチレングリコールおよび必要により前記の共重合成分を直接反応させて水を留去しエステル化した後、重縮合触媒としてGe化合物を用いて減圧下に重縮合を行う直接エステル化法、またはテレフタル酸ジメチルとエチレングリコールおよび必要により上記共重合成分をエステル交換触媒の存在下で反応させてメチルアルコールを留去しエステル交換させた後、重縮合触媒としてGe化合物を用いて主として減圧下に重縮合を行うエステル交換法による溶融重縮合工程、前記の溶融重縮合工程で得られた溶融重縮合プレポリマーを不活性気流下で固相状態で重縮合させる固相重縮合工程、および前記の固相重縮合工程で得られた重縮合ポリマーを水処理する水処理工程を経て製造され、Al、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物、あるいはこれらの化合物とアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物を前記のエステル化あるいはエステル交換工程および/または溶融重縮合工程において添加する。

【0038】本発明で使用するGe化合物としては、無定形二酸化ゲルマニウム、結晶性二酸化ゲルマニウム、塩化ゲルマニウム、ゲルマニウムテトラエトキシド、ゲルマニウムテトラ-n-ブトキシド、亜リン酸ゲルマニウム等が挙げられる。Ge化合物を使用する場合、その使用量はポリエステル樹脂中のGe残存量として3～100ppm、好ましくは5～100ppm、更に好ましくは10～70ppmである。

【0039】本発明で使用するAl、Si、Fe、Sr、Zr、Sn、W、Pbからなる群から選ばれた少なくとも1種の元素を含む化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、酸化物、水酸化物、塩化物や炭酸塩等の無機酸塩、アルコキシド、アセチルアセトナート等とのキレート化合物があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液、エチレングリコールのスラリー等として反応系に添加される。

【0040】また本発明で使用するアルカリ金属化合物またはアルカリ土類金属化合物は、これら元素の酢酸塩等のカルボン酸塩、アルコキシド等があげられ、粉体、水溶液、エチレングリコール溶液等として反応系に添加される。

【0041】また、安定剤として種々のP化合物を使用することができる。本発明で使用するP化合物としては、リン酸、亜リン酸およびそれらの誘導体等が挙げられる。具体例としてはリン酸、リン酸トリメチルエステル、リン酸トリエチルエステル、リン酸トリブチルエステル、リン酸トリフェニルエステル、リン酸モノメチルエステル、リン酸ジメチルエステル、リン酸モノブチルエステル、リン酸ジブチルエステル、亜リン酸、亜リン酸トリメチルエステル、亜リン酸トリエチルエステル、亜リン酸トリブチルエステル等であり、これらは単独で使用してもよく、また2種以上を併用してもよい。P化合物は、生成ポリマー中のP残存量として1～200ppmの範囲になるように前記のポリエステル生成反応工程の任意の段階で添加することができる。

【0042】ポリエステルチップの形状は、シリンダー型、角型、または扁平な板状等の何れでもよく、その大きさは、縦、横、高さがそれぞれ通常1.5～4mmの範囲である。例えばシリンダー型の場合は、長さは1.5～4mm、径は1.5～4mm程度であるのが実用的である。また、チップの重量は15～30mg/個の範囲が実用的である。

【0043】水処理工程では、前記の固相重合ポリエステルチップを水や水蒸気または水蒸気含有気体と接触処理を行う。熱水処理方法としては、水中に浸ける方法やシャワーでチップ上に水をかける方法等が挙げられる。処理時間としては5分～2日間、好ましくは10分～1日間、さらに好ましくは30分～10時間で、水の温度としては20～180℃、好ましくは40～150℃、さらに好ましくは50～120℃である。

【0044】以下に水処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定するものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えないが、工業的に行うためには連続方式の方が好ましい。

【0045】ポリエステルチップをバッチ方式で水処理する場合は、サイロタイプの処理槽が挙げられる。すなわちバッチ方式でポリエステルのチップをサイロへ受け入れ水処理を行う。あるいは回転筒型の処理槽にポリエステルのチップを受け入れ、回転させながら水処理を行い水との接触をさらに効率的にすることもできる。

【0046】ポリエステルのチップを連続方式で水処理する場合は、塔型の処理槽に継続的又は間欠的にポリエステルのチップを上部より受け入れ、水処理させることができる。この概念図を図1に示す。

【0047】ポリエステルのチップと水蒸気または水蒸気含有ガスとを接触させて処理する場合は、50～150℃、好ましくは50～110℃の温度の水蒸気または水蒸気含有ガスあるいは水蒸気含有空気を好ましくは粒状ポリエチレンテレフタレート1kg当り、水蒸気として0.5g以上の量で供給させるか、または存在させて粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気とを接触させる。この、ポリエステルのチップと水蒸気との接触は、通常10分間～2日間、好ましくは20分間～10時間行われる。

【0048】以下に粒状ポリエチレンテレフタレートと水蒸気または水蒸気含有ガスとの接触処理を工業的に行う方法を例示するが、これに限定されるものではない。また処理方法は連続方式、バッチ方式のいずれであっても差し支えない。ポリエステルのチップをバッチ方式で水蒸気と接触処理をする場合は、サイロタイプの処理装置が挙げられる。すなわちポリエステルのチップをサイロへ受け入れ、バッチ方式で、水蒸気または水蒸気含有ガスを供給し接触処理を行なう。あるいは回転筒型の接触処理装置に粒状ポリエチレンテレフタレートを受け入れ、回転させながら接触処理を行ない接触をさらに効率的にすることもできる。

【0049】ポリエステルのチップを連続で水蒸気と接触処理する場合は塔型の処理装置に連続で粒状ポリエチレンテレフタレートを上部より受け入れ、並流あるいは向流で水蒸気を連続供給し水蒸気と接触処理させることができる。上記の如く、水又は水蒸気で処理した場合は粒状ポリエチレンテレフタレートを必要に応じて振動篩機、シモンカーターなどの水切り装置で水切りし、次の乾燥工程へ移送する。

【0050】水又は水蒸気と接触処理したポリエステルのチップの乾燥は通常用いられるポリエステルの乾燥処理を用いることができる。連続的に乾燥する方法としては、上部よりポリエステルのチップを供給し、下部より乾燥ガスを通気するホッパー型の通気乾燥機が通常使用される。乾燥ガス量を減らし、効率的に乾燥する方法と

しては回転ディスク型加熱方式の連続乾燥機が用いられ、少量の乾燥ガスを通気しながら、回転ディスクや外部ジャケットに加熱蒸気、加熱媒体などを供給しポリエステルのチップを間接的に加熱乾燥することができる。

【0051】バッチ方式で乾燥する乾燥機としてはダブルコーン型回転乾燥機が用いられ、真空中あるいは真空中少量の乾燥ガスを通気しながら乾燥することができる。あるいは大気圧下で乾燥ガスを通気しながら乾燥してもよい。

【0052】乾燥ガスとしては大気空気でも差し支えないが、ポリエステルの加水分解や熱酸分解による分子量低下を防止する点からは乾燥窒素、除湿空気が好ましい。

【0053】ポリエステルの製造工程の中で、熔融重縮合ポリマーをチップ化する工程、固相重合工程、熔融重縮合ポリマーチップや固相重合ポリマーチップを輸送する工程等において、本来造粒時に設定した大きさのチップよりかなり小さな粒状体や粉等が発生する。ここでは、ポリエステルのチップと同一組成の、このような微細な粒状体や粉等をファインと称する。ポリエステルの製造する工程では純度の高い原料や副材料を使用すると共に、熔融重縮合ポリマーの濾過、ポリエステルチップの冷却水の濾過、チップの水処理に系外より導入する水の濾過、該チップの搬送等に使用する気体の濾過等により使用ポリエステル以外の異物や夾雑物が混入しないような対策を実施するので、該ファインにはポリエステル以外の異物や夾雑物を含まないようにすることが出来る。

【0054】このようなファインのポリエステル中での含有量は、好ましくは0.1～300ppm、より好ましくは0.2～250ppmである。配合量が0.1ppm未満の場合は、結晶化速度が非常におそくなり、中空成形体の口栓部の結晶化が不十分となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないためキャッピング不良となったり、また耐熱性中空成形体を成形する延伸熱固定金型の汚れが激しく、透明な中空成形体を得ようすると頻繁に金型掃除をしなければならない。また300ppmを超える場合は、結晶化速度が早くなり、中空成形体の口栓部の結晶化が過大となり、このため口栓部の収縮量が規定値範囲内におさまらないため口栓部のキャッピング不良となり内容物の漏れが生じたり、また中空成形用予備成形体が白化し、このため正常な延伸が不可能となる。

【0055】また、本発明において、ポリエステルのファインの極限粘度は通常、0.55～0.90、好ましくは0.57～0.88、さらに好ましくは0.58～0.87である。極限粘度が0.55より小さい場合は得られた成形体の透明性が悪くなり、口栓部の収縮が大きくなりすぎる。また、好ましくはPETのチップの極限粘度と同一か、またはPETのチップの極限粘度より

0.03高い極限粘度の範囲であることが好ましい。なお、ポリエステルチップと同一組成とはファインの共重成分、及び該共重成分含有量が、ポリエステルのチップと同一であることを意味する。

【0056】本発明において、ポリエステルのファインの含有量を前記の範囲に調節する方法としては、篩分工程を通していないファイン含有量の高いPET樹脂のチップと篩分工程及び空気流によるファイン除去工程を通したファイン含有量の非常に少ないPET樹脂チップを適当な割合で混合する方法による他、ファイン除去工程の篩の目開きを変更することにより調節することもでき、また篩分速度を変更することによるなど任意の方法を用いることができる。

【0057】また、前記のようにポリエステルチップを水処理する場合には、次のような方法が実用的である。即ち、まず、水処理の工程において、処理するための水の少なくとも一部は処理槽から排出した水を再度処理槽に戻し繰り返し使用されている水であることが好ましい。水を再使用することにより、処理水中の微粉量をコントロールすることが可能で、ひいてはポリエステルのファイン含有量をコントロールすることが容易である。微粉量が0である水を水処理に用いると、ポリエステルチップに付着していたファインが水によって流れられ、0.1ppmを下回ることがある。さらには処理水中の微粉量を1000ppm以下、好ましくは500ppm以下になるように調節しながら行うことが好ましい。微粉量が1000ppmを越える水を用いるとポリエステルのファイン含有量が300ppmを越えることがある。

【0058】本発明のポリエステルに飽和脂肪酸モノアミド、不飽和脂肪酸モノアミド、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等を同時に併用することも可能である。

【0059】飽和脂肪酸モノアミドの例としては、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミド、ベヘン酸アミド等が挙げられる。不飽和脂肪酸モノアミドの例としては、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、リシノール酸アミド等が挙げられる。飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスカプリン酸アミド、エチレンビスラウリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスベヘン酸アミド、ヘキサメチレンビスステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビスベヘン酸アミド等が挙げられる。また、不飽和脂肪酸ビスアミドの例としては、エチレンビスオレイン酸アミド、ヘキサメチレンビスオレイン酸アミド等が挙げられる。好ましいアミド系化合物は、飽和脂肪酸ビスアミド、不飽和脂肪酸ビスアミド等である。このようなアミド化合物の配合量は、10ppb \sim 1 \times 10⁴ppmの範囲である。

【0060】また炭素数8 \sim 33の脂肪酸モノカルボン

酸の金属塩化合物、例えばナフテン酸、カプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘニン酸、モンタン酸、メリシン酸、オレイン酸、リノール酸等の飽和及び不飽和脂肪酸のリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、及びコバルト塩等を同時に併用することも可能である。これらの化合物の配合量は、10ppb \sim 300ppmの範囲である。

【0061】本発明のポリエステルは、中空成形体、トレー、2軸延伸フィルムなどの包装材料、金属缶被覆用フィルムなどとして好ましく用いることが出来る。また、本発明のポリエステルは、多層成形体や多層フィルムなどの一構成層としても用いることが出来る。

【0062】本発明のポリエステルには、必要に応じて公知の紫外線吸収剤、外部より添加する滑剤や反応中に内部析出させた滑剤、離型剤、核剤、安定剤、帯電防止剤、顔料などの各種の添加剤を配合してもよい。

【0063】

【実施例】以下本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定させるものではない。なお、本明細書中における主な特性値の測定法を以下に説明する。

【0064】(1)ポリエステルの極限粘度(IV)
1, 1, 2, 2-テトラクロロエタン/フェノール
(2:3重量比)混合溶媒中30℃での溶液粘度から求めた。

【0065】(2)ポリエステルのジエチレングリコール含有量(以下「DEG含有量」という)
メタノールにより分解し、ガスクロマトグラフィーによりDEG量を定量し、全グリコール成分に対する割合(モル%)で表した。

【0066】(3)密度
硝酸カルシウム/水混合溶媒の密度勾配管で30℃で測定した。

【0067】(4)ポリエステルの環状3量体の含有量(以下「CT含有量」という)

試料300mgをヘキサフルオロイソプロパノール/クロロフォルム混合液(容量比=2/3)3mlに溶解し、さらにクロロフォルム30mlを加えて希釈する。これにメタノール15mlを加えてポリマーを沈殿させた後、濾過する。濾液を蒸発乾固し、ジメチルフォルムアミド10mlで定容とし、高速液体クロマトグラフ法により環状3量体を定量した。

【0068】(5)ポリエステルの溶融時の環状3量体増加量(Δ CT量)

乾燥したポリエステルチップ3gをガラス製試験管に入れ、窒素雰囲気下で290℃のオイルバスに60分浸漬させ溶融させる。溶融時の環状3量体増加量は、次式により求める。

溶融時の環状3量体増加量(重量%) = 溶融後の環状3

量体含有量(重量%) - 溶融前の環状3量体含有量(重量%)

【0069】(6) ポリエステルのアセトアルデヒド含有量(以下「AA含有量」という)

試料/蒸留水=1グラム/2ccを窒素置換したガラスアンプルに入れた上部を溶封し、160℃で2時間抽出処理を行い、冷却後抽出液中のアセトアルデヒドを高感度ガスクロマトグラフィーで測定し、濃度をppmで表示した。

【0070】(7) ファインの含有量測定

樹脂約0.5kgをJIS-Z8801による呼び寸法1.7mmの金網をはった篩(直径30cm)の上に乗せ、上から0.1%のカチオン系界面活性剤(アルキルトリメチルアンモニウムクロライド)水溶液水を2リットル/分の流量でシャワー状にかけながら、全振幅幅約7cm、60往復/1分で1分間篩った。この操作を繰り返し、樹脂を合計10~30kg篩った。ふるい落とされたファインは界面活性剤水溶液と共に岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過して集め、イオン交換水で洗った。これをガラスフィルターごと乾燥器内で100℃で2時間乾燥後、冷却して秤量した。再度、イオン交換水で洗浄、乾燥の同一操作を繰り返し、恒量になったことを確認し、この重量からガラスフィルターの重量を引き、ファイン重量を求めた。ファイン含有量は、ファイン量/篩にかけた全樹脂重量、である。

【0071】(8) 金型汚れの評価

ポリエステル組成物を窒素を用いた乾燥機で乾燥し、名機製作所製M-150C(DM)射出成型機により樹脂温度290℃でプリフォームを成形した。このプリフォームの口栓部を自家製の口栓部結晶化装置で加熱結晶化させた後、コーボプラスト社製LB-01延伸ブロー成型機を用いて二軸延伸ブロー成形し、引き続き約155℃に設定した金型内で10秒間熱固定し、500ccの中空成形体を得た。同様の条件で連続的に延伸ブロー成形し、目視で判断して容器の透明性が損なわれるまでの成形回数で金型汚れを評価した。また、ヘイズ測定用試料としては、8000回連続成形後の容器の胴部を供した。

【0072】(9) ヘイズ(霞度%)

上記(8)の中空成形体の胴部(肉厚約0.40mm)より試料を切り取り、日本電色(株)製ヘイズメーターで測定した。

【0073】(10) 処理槽の処理水中の微粉量(ppm)

処理槽の処理水中の排出口からJIS規格20メッシュのフィルターを通過した処理水を1000cc採取し、岩城硝子社製1G1ガラスフィルターで濾過後、100℃で2時間乾燥し室温下で冷却後、重量を測定して算出する。

【0074】(実施例1) 予め反応物を含有している第

1エステル化反応器に、高純度テレフタル酸とエチルグリコールとのスラリーを連続的に供給し、攪拌下、約250℃、0.5kg/cm²Gで平均滞留時間3時間反応を行った。この反応物を第2エステル化反応器に送付し、攪拌下、約260℃、0.05kg/cm²Gで所定の反応度まで反応を行った。また、結晶性二酸化ゲルマニウムを水に加熱溶解し、これにエチレングリコールを添加加熱処理した触媒溶液、アルミニウムアセチルアセトネートのエチレングリコール溶液および燐酸のエチレングリコール溶液を別々にこの第2エステル化反応器に連続的に供給した。このエステル化反応生成物を連続的に第1重縮合反応器に供給し、攪拌下、約265℃、25torrで1時間、次いで第2重縮合反応器で攪拌下、約265℃、3torrで1時間、さらに最終重縮合反応器で攪拌下、約275℃、0.5~1torrで1時間重縮合させた。重縮合反応物をチップ化し、ひきつづき窒素雰囲気下、約155℃で結晶化し、さらに窒素雰囲気下で約200℃に予熱後、連続固相重合反応器に送り窒素雰囲気下で約205℃で固相重合した。固相重合後篩分工程およびファイン除去工程で連続的に処理しファインを除去した。得られたPETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、環状3量体の含有量は0.30重量%、密度は1.430g/cm³であった。

【0075】ISP社製のGAFフィルターバッグPE-1P2S(ポリエステルフェルト、濾過精度1μm)である水中の粒子除去装置(9)を設置し、この装置(9)を経由したイオン交換水の導入口(8)、処理槽上部の原料チップ供給口(1)、処理槽の処理水上限レベルに位置するオーバーフロー排出口(2)、処理槽下部のポリエステルチップと処理水の混合物の排出口(3)、オーバーフロー排出口から排出された処理水と、処理槽下部の排出口から排出されたポリエステルチップの水切り装置である(連続式遠心分離機)(4)を経由した処理水が、濾材が紙製の30μmのベルト式フィルターである濾過装置(5)を経由して再び水処理槽へ送る配管(6)、これらのファイン除去済み処理水の導入口(7)およびファイン除去済み処理水中のアセトアルデヒドやグリコール等を吸着処理させる吸着塔(10)を備えた内容量500リットルの塔型の、図1に示す処理槽を使用して上記のPETチップを水処理した。PETチップを処理水温度95℃にコントロールされた水処理槽へ50kg/時間の速度で処理槽の上部(1)から連続投入を開始した。投入開始から5時間経過後に、PETチップの水処理槽への投入を続けたまま水処理槽の下部(3)からPETチップを50kg/時間の速度で処理水ごと拔出しを開始すると共に、風力を利用した連続式遠心脱水装置(4)を経由した処理水を濾過装置(5)を経由して再び水処理槽に戻して繰り返し使用を開始した。なお、処理槽より排出する処理水中の微

粉量は約30ppmであった。

【0076】100時間連続運転後の水処理したPETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、DEG含有量は2.5モル%、AA含有量は2.9ppm、環状3量体の含有量は0.30重量%、環状3量体の増加量は0.01重量%、ファイン含有量は約5ppmであった。また、原子吸光分析により測定したGe残存量は酸成分に対して0.0106モル%（PET1トンに対して約40ppm）、Al残存量は酸成分に対して0.0107モル%（PET1トンに対して約15ppm）、P残存量は酸成分に対して0.0186モル%（PET1トンに対して約30ppm）であった。このPETを用いて（8）の方法で得られた容器のヘイズは1.1%で優れた透明性を示す。また、金型汚れまでの成形回数は13000回と問題がなかった。ボトルのAA含有量は18.6ppmと問題のない値であった。

【0077】（比較例1）実施例1で得られた固相重縮合したPETを熱水処理せずに測定した環状3量体の増加量は0.58重量%、と非常に高い値であった。また、（8）の方法で得られた容器のヘイズは8.7%と悪くまた、金型汚れまでの成形回数は3000回と低かった。

【0078】（比較例2）実施例1においてアルミニウムアセチルアセトネートを添加しなかった以外は実施例1と同様にしてPETを得た。PETの極限粘度は0.74デシリットル/グラム、DEG含有量は2.7モル%、AA含有量は3.2ppm、環状3量体の含有量は0.30重量%、環状3量体の増加量は0.07重量%

*%、ファイン含有量は約5ppmであった。また、

（8）の方法で得られた容器のヘイズは5.8%と悪くまた、金型汚れまでの成形回数は7000回と低かった。また、原子吸光分析により測定したGe残存量は酸成分に対して0.0107モル%（PET1トンに対して約40ppm）、P残存量は酸成分に対して0.0189モル%（PET1トンに対して約31ppm）であった。

【0079】

10 【発明の効果】本発明のポリエステルによれば、射出成形の溶融時における環状3量体の増加をさらに抑えることによって成形金型の汚れを発生させにくく、透明性のよい、耐熱寸法安定性が優れた中空成形体を得ることができる。

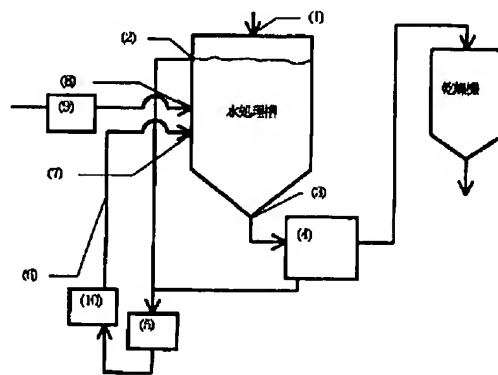
【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明のポリエステルの製造方法に用いる装置の概略図。

【符号の説明】

- 1 原料チップ供給口
- 2 オーバーフロー排出口
- 3 ポリエステルチップと処理水との排出口
- 4 水切り装置
- 5 ファイン除去装置
- 6 配管
- 7 処理水導入口
- 8 イオン交換水導入口
- 9 粒子除去装置
- 10 吸着塔

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.

C08G 63/85

63/88

// B29K 7:00

識別記号

F I

C08G 63/85

63/88

B29K 7:00

テーマコード (参考)

67:00

67:00

Fターム(参考) 4F207 AA24 AA25 AB16 AG01 AG07
AH54 AH55 AH56 AH58 KA04
KA17 KF01 KL84 KW41
4J029 AA03 AB01 AB07 AC01 AC02
AD01 AE01 AE03 BA03 BA04
BA05 BD07A CB06A CB10A
CB12C CC06A HA01 HB01
JA013 JB143 JB153 JB183
KD02 KD17 KF04 KH03